

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040085039 A  
(43)Date of publication of application: 07.10.2004

(21)Application number: 1020040020932  
(22)Date of filing: 26.03.2004

(71)Applicant: KOREA RESEARCH INSTITUTE  
OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
(72)Inventor: KIM, CHANG HAE  
PARK, HUI DONG  
PARK, JEONG GYU

(51)Int. Cl. C09K 11/71

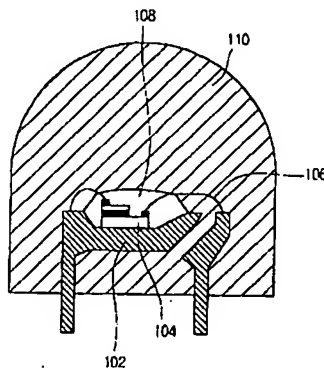
(54) STRONTIUM SILICATE-BASED PHOSPHOR SHOWING A BROAD SPECTRUM OF WAVELENGTHS OF BETWEEN 500 AND 700 NM, PREPARATION METHOD THEREOF AND LIGHT-EMITTING DIODE USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a strontium silicate-based phosphor, which shows a broad spectrum of wavelengths of between 500 and 700 nm, has improved color purity and gives stable light-emitting characteristics for a long time even under high temperature.

CONSTITUTION: The strontium silicate-based phosphor is represented by the formula of  $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ , wherein x ranges from 0 to 1 (excluding 0). The strontium silicate-based phosphor is prepared by the method comprising the steps of: forming a mixture containing strontium carbonate( $\text{SrCO}_3$ ), silica( $\text{SiO}_2$ ) and europium oxide( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ); drying the mixture; and heat-treating the dried mixture under reductive atmosphere. A light-emitting diode includes

a light-emitting chip(104), and the strontium silicate-based phosphor(108) excited by the light emitted from the light-emitting diode chip(104).



copyright KIPO 2005

Legal Status

Date of request for an examination (20040326)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20060327)

Patent registration number (1005745460000)

Date of registration (20060420)

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/71(11) 공개번호 10- 2004- 0085039  
(43) 공개일자 2004년10월07일(21) 출원번호 10- 2004- 0020932  
(22) 출원일자 2004년03월26일

(30) 우선권주장 1020030019528 2003년03월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인 한국화학연구원  
대전 유성구 장동 100번지(72) 발명자 김창해  
대전광역시유성구어은동한빛아파트박정규  
대전광역시유성구도룡동431전지공동관리APT 7- 305박회동  
경기도용인시기흥읍세종그라시아104- 301

(74) 대리인 허용록

심사청구 : 있음

(54) 스트론튬실리케이트계 형광체, 그 제조방법 및 이를이용한 발광다이오드

## 요약

본 발명은 형광체에 관한 것으로, 구체적으로는  $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{2+}_x$  ( $x$ 는  $0 < x \leq 1$ )로 표시되는 스트론튬실리케이트계 형광체, 그 제조방법 및 이를 이용한 발광다이오드에 관한 것이다. 본 발명에 따른 형광체를 이용한 발광다이오드는 넓은 파장의 스펙트럼을 가지고, 색순도면에서 우수한 성질을 보이며, 발광다이오드 및 능동 발광형 액정 디스플레이의 후면 광원에 적용될 때, 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

## 대표도

도 1

색인어

스트론튬실리케이트계 형광체, 발광다이오드

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체를 이용한 발광다이오드의 개략도.

도 2는 본 발명의 실험예에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체( $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ )를 이용한 백색 발광다이오드 칩(InGaN)과 YAG:Ce의 황색 형광체를 이용한 백색 발광다이오드 칩(InGaN)의 상대휘도 발광 스펙트럼을 나타낸 도면.

도 3은 본 발명의 실험예에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체( $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ )와 에폭시 수지를 혼합하여 발광다이오드 칩(InGaN)위에 도포시킨 발광다이오드에 있어서, 에폭시 수지와 스트론튬실리케이트계 형광체의 혼합비율에 따른 CIE 색좌표의 변화를 나타낸 그래프.

#### < 도면의 주요 부분에 대한 설명 >

102: 반사컵 104: 발광다이오드 칩

106: 전극선 108: 형광체

110: 외장재

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 형광체에 관한 것이다. 상세히는 스트론튬실리케이트 모체에 활성제 성분으로 유로퓸옥사이드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )를 첨가하여 혼합되는 공정과, 특정한 조건으로 건조되는 공정과, 특정한 조건의 열처리 공정이 수행됨으로써, 발광다이오드 또는 능동 발광형 액정 디스플레이에 적용되었을 때 매우 높은 발광효율을 가질 수 있는 스트론튬실리케이트계 형광체, 그 제조방법 및 이를 이용한 발광다이오드에 관한 것이다.

일반적으로 청색(Blue), 녹색(Green) 및 적색(Red) 등의 발광다이오드들을 제조하기 위해서는 InGaN, GaN, GaAs, ZnO 등의 서로 다른 기판을 제조하여야 된다. 이러한 제조 공정은 서로 다른 반도체 박막을 활용해야 하기 때문에 발광다이오드 제조 공정에 투자비가 많이 들고 제조 단가가 비싸지는 문제점을 가지고 있다. 따라서 같은 반도체 박막을 이용하여 청색, 적색 및 녹색 발광을 하는 발광다이오드 제조가 가능하다면, 제조 비용 및 투자비용을 획기적으로 줄일 수 있다.

한편, 조명, 노트북, 핸드폰의 액정 디스플레이용 후면광원이나 백열전구 등에 폭넓게 적용될 수 있는 백색 발광다이오드가 활발히 연구되고 있다.

상기 백색 발광다이오드를 제조하기 위한 일 방법으로서, InGaN계의 발광다이오드에서 출사되는 빛을 여기 에너지원(excitation source)으로 사용하는 형광체를 더 도포하는 시도가 있다. 예를 들면, InGaN계의 청색 발광다이오드에 황색을 내는 YAG:Ce 형광체를 결합하여, 백색 발광다이오드를 제조하고 있다.

그러나, 상기 청색 발광다이오드를 이용하여 백색광을 발광하기 위해, 상기 YAG:Ce나 일부 유기 발광물질(organic luminescent materials)이외에는 상기 청색 발광다이오드에 의해 여기되는 적합한 형광물질을 찾기가 힘들었다.

즉, 상기 청색 발광다이오드를 이용해서는 주로 YAG:Ce의 형광체로 백색 발광다이오드를 구현하였다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 YAG:Ce 이외의 새로운 형광물질이 절실히 요구된다.

##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이러한 문제점을 개선하기 위하여, 본 발명은 질화갈륨계 다이오드에 의해 여기되어 500 ~ 700 nm 영역의 파장대를 가진 스트론튬실리케이트계 형광체 및 그 제조방법을 제안하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은  $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_x$  ( $x$ 는  $0 < x \leq 1$ )로 표시되는 스트론튬실리케이트계 형광체를 제안한다.

다른 측면에 따른 본 발명은 스트론튬카보네이트( $\text{SrCO}_3$ ), 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 및 유로퓸옥사이드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 혼합물을 환원 분위기에서 열처리하는 단계가 포함되는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조 방법을 제안한다.

또 다른 측면에 따른 본 발명은 발광다이오드 및 상기 발광다이오드에서 출사된 빛에 의해 여기되고,  $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_x$  ( $x$ 는  $0 < x \leq 1$ )의 화학식을 갖는 스트론튬실리케이트계 형광체가 포함되는 발광다이오드를 제안한다.

또한, 본 발명은 종래의 형광체에 비하여 넓은 파장의 스펙트럼을 보이고, 색순도가 개선되고, 오랜 동작 시간 및 높은 동작 온도에서도 안정된 발광 특성을 보이는 형광체를 제안하는 것을 목적으로 한다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 설명한다. 다만, 본 발명의 사상이 제시되는 실시예에 제한되지 아니하고, 구성요소의 추가, 치환 등에 의해서 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이다.

이하에서는 본 발명의 사상에 따르는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조방법의 구체적인 실시예를 설명한다.

먼저, 스트론튬카보네이트( $\text{SrCO}_3$ ), 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 및 유로퓸옥사이드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )를 칭량한(Weighing) 뒤에, 소정의 용매하에서 혼합시킨다.

상세하게는, 상기 물질을 원하는 조성에 따른 소정비로 칭량하고, 효과적인 혼합을 위해 상기 용매는 아세톤을 사용한다. 또한, 상기 아세톤하에서 볼 밀링(ball milling) 또는 마노 유발과 같은 혼합기를 이용하여 균일한 조성이 되도록 혼합한다.

여기서, 활성제로 사용되는 유로퓸옥사이드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )는 스트론튬카보네이트( $\text{SrCO}_3$ )에 대하여 0.001 ~ 0.5 몰비, 바람직하게는 0.001 ~ 0.3 몰비로 첨가한다.

만일, 상기 유로퓸옥사이드 사용량이 0.001 몰비 미만이면 활성제로서의 기능을 하기에 충분한 양이 되지 못하며, 0.5 몰비를 초과하면 농도 소광 현상에 따른 휘도 저하의 문제가 발생한다.

다음으로, 상기 혼합물을 오븐에서 건조시킨다. 여기서, 건조온도를 100 ~ 150 °C, 건조시간은 1 ~ 24 시간으로 한다.

이후, 건조된 혼합물을 고순도 알루미늄 튜브에 넣고, 상기 알루미늄 튜브를 전기로에 넣은 다음, 수소혼합가스의 환원 분위기에서 열처리를 한다.

여기서, 열처리 온도가 800 °C 미만이면 스트론튬실리케이트의 결정이 완전하게 생성되지 못하게 되어 발광 효율이 감소하게 되고, 1500 °C를 초과하면 과반응에 의해 휘도가 저하하는 문제가 발생한다. 따라서 열처리 온도를 800 ~ 1500 °C로 하고, 열처리 시간은 1 ~ 48 시간으로 한다.

상세하게는, 상기 수소혼합가스는 환원 분위기를 위하여, 수소가 2 ~ 25 % 중량 비율로 혼합된 질소 가스를 사용한다.

#### <실험예>

본 실험에서는, 상기 실시예를 구체적으로 실험하기 위하여, 스트론튬카보네이트( $\text{SrCO}_3$ ), 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 및 유로퓸옥사이드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )를 칭량하여 혼합시키는 용매로 아세톤을 사용하고, 혼합기로 볼 밀링(ball milling) 또는 마노 유발을 사용하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합하였다.

그리고, 오븐에서의 건조온도는 120 °C, 건조시간은 24시간으로 하며, 열처리온도는 1350 °C, 열처리시간은 40시간으로 한다.

여기서, 환원 분위기를 조성하기 위해서 5 ~ 25%의 수소 혼합가스를 사용한다.

그리고, 상기 실험과정을 통해 제조한  $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$  인 화학식을 갖는 스트론튬실리케이트계 황색 형광체와 460 nm대의 주피크를 갖는 InGaN의 발광다이오드를 사용하여 도 1에 도시한 바와 같이 장파장 자외선 백색 발광다이오드를 제조하였다.

도 1은 본 발명의 사상이 적용되는 장파장 자외선 백색 발광다이오드의 구조이다.

도 1을 참조하면, 본 발명의 사상이 적용되는 장파장 자외선 백색 발광다이오드는 반사컵(102)과, 상기 반사컵(102) 위에 설치되는 InGaN계의 발광다이오드 칩(104)과, 상기 발광다이오드 칩(104)에서 출사된 빛에 의해서 여기되는 형광체(108)와, 상기 발광다이오드 칩(104)에 연결되는 전극선(106)과, 상기 발광다이오드 칩(104) 주위 전체를 봉입하는 광투과성 수지로 이루어진 외장재(110)가 포함된다.

상세하게, 상기 InGaN의 발광다이오드 칩(104)은 전극선(106)에 의해서 외부전원과 연결된다. 그리고, 상기 InGaN계 발광다이오드 칩(104)으로부터 출사된 광에 의해서 여기되는 형광체(108)가 에폭시 수지와 혼합되어 발광다이오드 칩(104)의 외측에 형성되고, 상기 형광체(108)를 포함하여 그 주위를 무색 또는 착색된 광투과성 수지로 이루어진 외장재(110)를 사용하여 봉입한다.

다만, 본 발명에 따른 발광다이오드의 구성은 상기 구성예에 한정되지 않고 종래 기술에 따른 구성 요소의 추가, 변경, 삭제는 얼마든지 가능하다. 또한, 상기 형광체(108)는 에폭시 수지외에도 실리콘 수지와 혼합되어 상기 발광다이오드 칩(104)의 주위를 몰딩하는 방식으로 백색 발광다이오드를 구성할 수 있다.

상기와 같은 구성에 의해서 장파장 자외선 백색 발광다이오드가 형성된다. 여기서, 광투과성 수지로 에폭시 수지 이외에 실리콘 수지가 사용될 수 있다.

또한, 상기 형광체(108)는 상기 발광다이오드 칩(104)의 외측에 형성된다. 이와 같이 함으로써, 상기 발광다이오드 칩(104)의 발광층에서 출사되는 광이 상기 형광체(108)의 여기광으로 작용되도록 한다.

여기서, 상기 InGaN계의 발광다이오드 칩(104)은 460nm의 주피크를 갖는 파장의 광을 발생하며, 상기 발광다이오드 칩(104)으로 여기되는 형광체(108)는 본 발명에 따른  $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ 의 조성비를 갖는 스트론튬실리케이트계 형광체를 사용한다.

백색광이 구현되는 과정을 상세하게 설명하면, 상기 발광다이오드 칩(104)에서 출사되는 청색의 광(460nm)은 상기 스트론튬실리케이트계 형광체를 통과하게 된다. 여기서, 일부의 광은 스트론튬실리케이트로 이루어진 황색 형광체를 여기시켜 황색을 구현하는데 사용되고, 나머지 광은 청색광으로 그대로 투과하게 된다.

따라서, 상기한 바와 같이 황색 형광체를 통과하며 여기된 황색광과 황색 형광체를 그대로 투과한 청색광이 서로 중첩되어 백색광을 구현하게 된다.

도 2는 상기 실험예에 의해 제조된 스트론튬실리케이트계 형광체를 이용하여 제조한 장파장 자외선 발광다이오드 칩(InGaN)과 YAG:Ce 황색 형광체를 이용한 자외선 발광다이오드 칩(InGaN)의 빛 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

여기서, 실선은 본 실험예에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체( $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ )를 이용하여 제조한 백색 발광다이오드의 스펙트럼을 나타내고, 점선은 기존의 InGaN 칩을 이용한 발광다이오드의 스펙트럼을 나타낸다.

실험예에 의한 장파장 자외선 백색 발광다이오드와 기존의 발광다이오드를 비교한다.

도 2를 참조하면, 본 실험예에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체에 의해 여기되는 빛의 파장은 500 ~ 700nm 영역의 스펙트럼을 보였고, 상기 형광체를 사용하여 제조된 발광다이오드는 400 ~ 700nm의 넓은 파장의 스펙트럼을 보였으며, 휘도도 비교예에 비하여 더 개선된 것을 볼 수 있다.

또한, 본 실험예에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체는 오랜 동작시간 및 약 250 °C까지의 높은 동작온도에서도 고 휘도 특성이 크게 변하지 않았다.

따라서, 본 발명에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체를 이용하면, 색순도의 개선이 가능하게 되고, 장파장 자외선 발광다이오드 및 능동 발광형 액정디스플레이에 사용될 경우, 고효율 형광물질로서 적용될 수 있다.

한편, 도 3은 본 실험예에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체( $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ )와 에폭시 수지를 혼합하여 발광다이오드 칩(InGaN)위에 도포시킨 발광다이오드에 있어서, 에폭시 수지와 스트론튬실리케이트계 형광체의 혼합 비율에 따른 CIE 색좌표( $a^*$ )의 변화를 나타낸 그래프이다.

여기서, 색을 표현하기 위해서 CIE 좌표계를 사용하였으며, 비교를 위해서 청색의 빛을 출사하는 발광다이오드 칩 자체의 CIE 좌표( $\bullet$ )와 YAG:Ce 황색 형광물질을 활용한 장파장 자외선 발광다이오드 칩(InGaN)의 CIE 좌표( $\diamond$ )를

함께 나타내었다.

도 3에서 (a)~(d)는 상기 발광다이오드 칩에 도포되는 에폭시 수지와 스트론튬실리케이트계 형광체( $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ )의 혼합비율, 즉 에폭시 수지:스트론튬실리케이트계 형광체( $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ )가 (a)의 경우 100마이크로리터 : 0.01 그램, (b)의 경우 100마이크로리터 : 0.015 그램, (c)의 경우 100마이크로리터 : 0.02 그램, (d)의 경우 100마이크로리터 : 0.025 그램의 비율로 혼합된 경우이다.

도 3에 도시된 바와 같이, 본 실험예에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체( $\text{Sr}_{2.93}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ )를 혼합한 비율에 따른 CIE 색좌표(a)의 변화를 살펴보면, 본 발명에 따른 형광체를 이용한 발광다이오드는 종래의 YAG:Ce 형광체를 이용한 발광다이오드보다 백색광의 색순도가 개선되는 것을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

이상의 설명에서와 같이 본 발명에 따른 스트론튬실리케이트계 형광체 및 그 제조방법에 의하면, 넓은 파장의 스펙트럼을 가지고, 청색 발광다이오드를 여기 에너지원으로 사용하여도 효율적인 발광을 하는 형광체를 얻을 수 있다. 특히, 백색을 구현하는데 있어서 색순도면에서 우수한 성질을 보이므로 색순도의 개선이 가능하게 되어 고효율의 형광물질에 적용될 수 있다.

또한, 본 발명의 형광체를 장파장 자외선 발광다이오드 및 능동 발광형 액정 디스플레이의 후면 광원에 적용될 때, 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

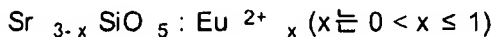
또한, 본 발명에 따른 형광체는 오랜 동작 시간 및 약 250 °C까지의 높은 동작 온도에서도 발광 특성이 덜 변하게 되어 안정적으로 동작한다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 스트론튬실리케이트계 형광체

[화학식 1]



##### 청구항 2.

스트론튬카보네이트( $\text{SrCO}_3$ ), 실리카( $\text{SiO}_2$ ), 및 유로퓸옥사이드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )가 혼합된 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 건조하는 단계; 및

상기 건조된 혼합물을 환원 분위기에서 열처리하는 단계에 의해서  $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}_x$  ( $x \text{는 } 0 < x \leq 1$ )가 형성되는 것을 특징으로 하는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조방법.

##### 청구항 3.

제 2항에 있어서,

상기 유로퓸옥사이드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )는 스트론튬카보네이트( $\text{SrCO}_3$ )에 대하여 0.001 ~ 0.5 몰비의 범위로 첨가하는 것을 특징으로 하는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조방법.

##### 청구항 4.

제 2항에 있어서,

상기 건조하는 단계에서, 건조온도는 100 ~ 150 °C, 건조시간은 1 ~ 24 시간의 범위인 것을 특징으로 하는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조방법.

##### 청구항 5.

제 2항에 있어서,

상기 열처리 단계에서, 열처리 온도는 800 ~ 1500 °C, 열처리 시간은 1 ~ 48 시간의 범위인 것을 특징으로 하는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조방법.

청구항 6.  
제 2항에 있어서,

상기 열처리 단계에서, 환원 분위기는 수소 혼합가스에 의해서 조성되는 것을 특징으로 하는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조방법.

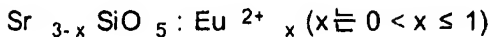
청구항 7.  
제 2항에 있어서,

상기 열처리 단계에서, 환원 분위기는 수소가 2 ~ 25 % 중량비율로 혼합된 질소가스에 의해서 조성되는 것을 특징으로 하는 스트론튬실리케이트계 형광체의 제조방법.

청구항 8.  
발광다이오드 칩; 및

상기 발광다이오드 칩에서 출사된 빛에 의해 여기되고 다음 화학식 1로 표시되는 스트론튬실리케이트계 형광체가 포함되는 발광다이오드.

[화학식 1]



청구항 9.  
제 8항에 있어서,

상기 형광체에 의해서 여기되는 광은 500 ~ 700 nm의 파장대를 갖는 것을 특징으로 하는 발광다이오드.

청구항 10.  
제 8항에 있어서,

상기 발광다이오드 칩은 출사된 광이 반사되는 반사컵 상에 놓이는 것을 특징으로 하는 발광다이오드.

청구항 11.  
제 8항에 있어서,

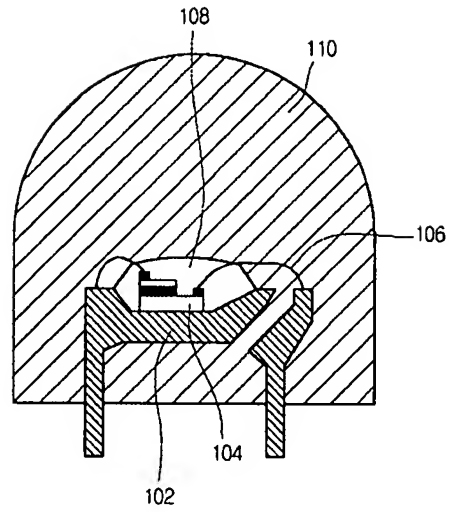
상기 형광체를 여기시키는 발광다이오드 칩은 청색 발광다이오드 칩인 것을 특징으로 하는 발광다이오드.

청구항 12.  
제 8항에 있어서,

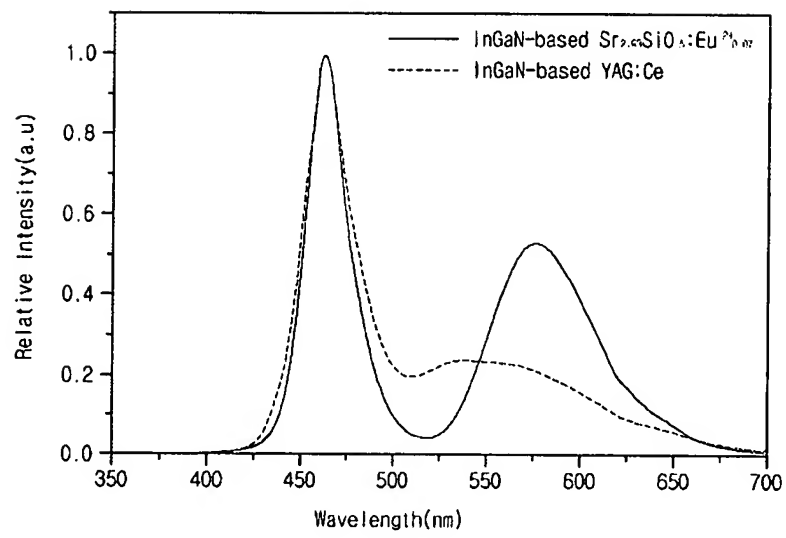
상기 발광다이오드 칩 및 상기 형광체는 투광성 수지에 의해 몰딩되는 것을 특징으로 하는 발광다이오드.

도면

도면1



도면2





도면3

